

Механизм генерации концентрационной зависимости составов данной системы видимо следующий: V_2O_5 , имея низкую поверхностную энергию, и высокую поверхностную подвижность, распространяется по внутренней поверхности зёрен $CaWO_4$, образуя перколяционную связанную матрицу $CW:V-s$, обладающую ТЭ свойствами. С увеличением концентрации V_2O_5 , последний быстро распространяется по поверхности описанной $CW:V-s$, формируя вторую матрицу состоящую из V_2O_5 . Поскольку последний является высокопроводящим проводником n -типа, то это приводит к превалированию проводимости обусловленной V_2O_5 . В настоящее время продолжаются исследования в данной системе $MeWO_4 \cdot xV_2O_5$ ($Me - Sr, Ba$).

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ», и гранта РФФИ_урал_а № 13-03-96-114.

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ВАНАДИЯ

Красовская А.Е.⁽¹⁾, Николаенко И.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Основным потребителем ванадия, до 95 % всего производимого металла, является черная металлургия. Ванадий используют при изготовлении быстрорежущей стали, ее заменителей, малолегированных инструментальных и некоторых конструкционных сталей. При введении 0,15-0,25 % ванадия резко повышаются прочность, вязкость и износостойчивость стали. Карбиды ванадия, распределяясь в виде дисперсных включений, препятствуют росту зерна при нагреве стали или сплава. Широко используется ванадий в производстве титановых сплавов, где его содержание может достигать до 13 %, а также в авиационной, ракетной и других областях техники.

В данном докладе предлагается простой и надежный способ получения ультрадисперсного порошка карбида ванадия, включающий классическое жидкофазное осаждение на углеродном носителе и низкотемпературный микроволновый синтез.

Прекурсоры для синтеза карбида ванадия получали путем осаждения водных растворов ванадата аммония концентрацией 10 г/л (в пересчете на V_2O_5) неорганическими кислотами (HNO_3 , HCl и H_2SO_4) до

pH от 0 до 4. Углерод вводили в исходные щелочные растворы ванадия до осаждения в расчете на оксид ванадия по соотношению $V_2O_5:C=1:7$. В качестве углеродной составляющей использовали ацетиленовую сажу с удельной площадью поверхности – 18,1 м²/г. Процесс осаждения проводили при постоянном перемешивании. Установлено, что ванадий полностью выпадает в осадок при pH 2,5 для кислот HNO₃ и HCl и при pH 3,0 для H₂SO₄ в виде гидратированной пятиокиси ванадия, формируемой в орторомбической модификации. Получаемые прекурсоры представляли собой тесную механическую смесь частиц сорбента шарообразной формы, оплетенных нитеобразными частицами оксигидратов ванадия, величина которых находилась в диапазоне от 50 до 200 нм. Удельная площадь поверхности прекурсоров и микропористость менялись от 10 до 30 м²/г и от 0,5 до 3,5 м²/г соответственно, в зависимости от pH раствора.

Синтез карбида ванадия проводили в микроволновой муфельной печи фирмы “Урал-Гефест” мощностью 700 Вт и частотой 2,45÷3,00 ГГц в диапазоне температур 100-1200°C и выдержке 30 минут в токе аргона со скоростью 5-8 л/час. В процессе термообработки были зафиксированы все промежуточные соединения ванадия. На начальной стадии при температурах 100-250°C протекает процесс дегидратации, который сопровождается разрушением нитеобразных частиц гидратированной пятиокиси ванадия с формированием кристаллитов оксида ванадия V₂O₅ (*Pmn*21, *a*=11,5440(20), *b*=4,3830(10), *c*=3,5710(10) Å). Далее наблюдали процесс восстановления и карбидизации, который завершился при температуре 1200°C формированием карбида ванадия V₈C₇ кубической модификации (*P*4332, *a*=8,3323(6) Å). Удельная поверхность ультрадисперсного порошка карбида ванадия варьировалась в диапазоне 5-15 м²/г в зависимости от условий синтеза и качества прекурсора. Микропористости в конечном продукте не обнаружено.

Показана возможность синтеза нано- и ультрадисперсных материалов при достаточно простом аппаратурном оформлении эксперимента с низким потреблением энергии, коротким временем синтеза при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-5669.2012.3.